

1. Агамалиев М.М., Султанова Ф.М., Крикун М.М., Мамадбекова Р.Г. Осаждение гипса из отработанных регенерационных растворов Натрионитовых фильтров // Химия и технология воды. – 1989. – т. 11. – № 8. – с. 750-754. 2. Берлинков В.И., Дрикер Б.Н., Простаков С.М. Математическая модель кристаллизации при гомогенном зародышеобразовании // ЖФХ. – 1982. – т. 56. – № 2. – с. 442. 3. Гаррелс В.В., Крайт Ч.Д. Растворы, минералы, равновесия. – М., 1968. 4. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М., 1984. 5. Мелихов И.В., Меркулов М.С. Сокристаллизация. – М., 1975. 6. Тре-

тьяков О.В., Крицкий В.Г. Уравнение Оствальда-Фройндлиха и описание гомогенной кристаллизации в растворах с малым пересыщением // Изв. ВУЗ. Химия и химическая технология. – 1989. т.32. – № 10. – с.48-53. 7. Третьяков О.В., Крицкий В.Г. Закономерности гомогенной кристаллизации из растворов // Украинский химический журнал. – 1990. – т.56. – № 6. – с. 567-571. 8. Хамский Е.В. Кристаллизация в химической промышленности. – М., 1979. 9. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. – М., 1974.

Надійшла до редколегії 12.02.08

УДК 539.266; 538.214

О. Роїк, канд. хім. наук, С. Галушко, В. Казіміров, д-р хім.наук,
О. Самсоніков, інж., В. Сокольський, д-р хім.наук,
В. Шовський, канд. хім. наук.

РЕНТГЕНОДИФРАКЦІЙНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗПЛАВІВ АІ-МН

Проведено рентгенодифракційне дослідження розплавів АІ-Мн в широкому концентраційному інтервалі при температурах на ~50 К вище лінії ліквідус. Із експериментальних кривих інтенсивності розсіяних рентгенівських променів (МоК α) розраховані криві структурного фактору (СФ) та функції парного розподілу атомів (ФПРА). Аналіз експериментальних даних показав, що найбільш суттєві зміни локального впорядкування атомів в розплавах АІ-Мн відбуваються в області складів багатих алюмінієм. Встановлено, що концентраційна залежність найбільш імовірної міжатомної відстані характеризується від'ємними відхиленнями від адитивності, що вказує на пріоритетність взаємодії між різномісними атомами в розплавах. Особливістю отриманих кривих СФ є існування передпіку в інтервалі значень вектора дифракції 9 – 25 нм⁻¹, що обумовлено наявністю кореляції в положенні атомів на відстані 0,5-0,4 нм, в залежності від концентрації розплаву.

The X-ray diffraction experiments for the liquid Al-Mn alloys was carried out in a wide concentration range at temperatures approximately 50 K higher than the liquidus temperature. The structure factors (SF) and radial distribution functions (RDF) of atoms were calculated from the X-ray scattering (MoK α) intensity curves. The analysis of X-ray data showed that the essential changes of local atomic structure of the liquid Al-Mn alloys was in Al-rich region. It has been established, that the concentration dependence of the nearest-neighbor distance is characterized by negative deviations from a linear. This fact denotes the priority of heteroatomic interaction in liquid binary alloys. The prepeak existence in the range from 9 to 25 nm⁻¹ of diffraction vector values is the peculiarity of the obtained structure factor functions. The prepeaks caused by specific arrangement of atoms at distances of 0,4-0,5 nm in dependence of alloy composition.

Вступ. Квазікристалічні фази – нові та перспективні матеріали сучасного машинобудування з унікальними фізико-хімічними, механічними, магнітними та електрофізичними властивостями, котрі вже знайшли широке практичне застосування. Під квазікристалами розуміють тверді металічні сплави з дальнім порядком при відсутності трансляційної симетрії, що містять елементи симетрії, заборонені класичною кристалграфією, наприклад, осі п'ятого, восьмого, десятого та дванадцятого порядку [3]. Більшість квазікристалічних фаз отримують шляхом заготовування рідких потрійних сплавів алюмінію із 3d та 4d – металами у концентраційній області із переважанням вмістом АІ. У зв'язку з цим, вплив структури розплаву на формування квазікристалічних фаз є більш суттєвим, ніж, наприклад, в традиційних технологіях отримання металічних сплавів. Експериментальне дослідження та аналіз локального впорядкування атомів в рідких сплавах, схильних до утворення квазікристалічних фаз, є перспективним напрямком сучасного матеріалознавства. Найбільш важливою метою таких досліджень є аналіз взаємозв'язку структури рідкої та відповідної квазікристалічної фази.

Відомо, що квазікристалічні фази, які отримують на основі рідких бінарних розплавів АІ-М (М – 3d метал), мають низьку стабільність, яку підвищують шляхом введення третього компоненту (3d або 4d – металу). Для вивчення особливостей структури розплавів, схильних до утворення квазікристалічних фаз, нами проводяться систематичні рентгенодифракційні дослідження бінарних та потрійних сплавів алюмінію з 3d-металами. В рамках реалізації такого проекту, здійснено дослідження локального впорядкування атомів в бінарних розплавах АІ-М (М = Со, Ні, Сu) [5; 6; 7]. У представленій роботі наведено попередні результати рентгенодифракційного дослідження розплавів системи АІ-Мн.

Об'єкти та методи дослідження. Зразки сплавів готувалися із особливо чистого АІ (марки А999) та Мн (99,7 %) шляхом сплавлення компонентів в електродуговій печі КПТМ-2 з невитратним вольфрамовим електро-

дом у мідному водоохолоджуваному тиглі в атмосфері аргону. Зміна маси зразків в процесі виплавки не перевищувала 0,25 % від вихідної наважки. Готові зразки поміщалися в тиглі з оксиду алюмінію (алунду) висотою 6 мм і діаметром 28-30 мм, які попередньо відпалювалися при 1773 К. Такі розміри тигля забезпечували достатню площу поверхню розплавленого зразка, що є необхідною умовою коректності рентгенодифракційного експерименту. Для додаткової гомогенізації та дегазації розплавлені зразки витримувалися у високотемпературній камері протягом 1,5-2 годин в інертній атмосфері високоочищеного гелію.

Рентгенодифракційне дослідження розплавів системи АІ-Мн із вмістом 14,3, 20, 26,7, 50 та 70 ат. % Мн проведено при температурі на ~ 50 К вище лінії ліквідус у захисній атмосфері гелію. Метою дослідження було встановлення концентраційної залежності параметрів локальної структури атомів при однаковій величині перегріву розплавів над лінією ліквідус. Для мінімізації випадкових похибок експериментальних даних, дослідження кожного розплаву проводилося не менше трьох раз при однаковій температурі. Криві інтенсивності розсіяних рентгенівських променів були отримані методом "на відбиття" від вільної поверхні розплавів на автоматичному θ - θ дифрактометрі з використанням МоК α – випромінювання ($\lambda = 0,071069$ нм), монохроматизованого парою збалансованих диференціальних фільтрів, виготовлених з ZrO $_2$ та Y $_2$ O $_3$ та розташованих в дифрагованому пучку, що забезпечувало високий ступінь монохроматизації при мінімальному ослабленні інтенсивності характеристичного випромінювання.

При обробці експериментальних кривих інтенсивності враховувались поправки на поляризацію рентгенівських променів і кутову залежність некогерентного розсіювання [10]. Нормування до електронних одиниць здійснювалось за методом Вайнштейна з використанням атомних факторів та поправок на аномальну дисперсію [1] з подальшим розрахунком кривих структурного фактору $a(S)$. Розрахунок функції парного розподілу атомів $g(r)$ проводили за рівнянням:

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 r \rho_0 \left(\sum_i n_i K_i \right)^2} \int_{S_{\min}}^{S_{\max}} S [a(S) - 1] \sin(Sr) dS \quad (1)$$

де ρ_0 – середня атомна густина розплаву при температурі дослідження, $S = 4\pi \sin \theta / \lambda$ – значення вектору дифракції, θ – половина кута розсіювання, λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, n_i – атомна частка i -го компоненту, K_i^2 – відносна розсіююча здатність атомів i -го компоненту, усереднена по кутах розсіювання та концентрації сплаву. Експериментальні криві розсіяння отримані в інтервалі значень вектора дифракції $9 - 125 \text{ nm}^{-1}$. Детальний опис $\theta - \theta$ – дифрактометра, методи проведення дифракційного експерименту та обробки експериментальних даних наведено у роботі [9]. Розрахунок кривих радіального розподілу атомів (КРРА) проводився за рівнянням:

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 \left(\sum_i n_i K_i \right)^2 + \frac{2r}{\pi} \int_{S_{\min}}^{S_{\max}} S [a(S) - 1] \sin(Sr) dS \quad (2)$$

де $\rho(r) = \sum_i \sum_j n_i K_i K_j \rho_{ij}(r)$ – загальна функція розподілу атомної густини, $\rho_{ij}(r)$ – парціальна функція розподілу атомів j -го сорту навколо атомів i -го сорту. Площа першого максимуму КРРА є структурним параметром локального оточення атомів розплаву, оскільки визначається адитивною сумою парціальних координаційних чисел атомів, взятих з відповідними ваговими коефіцієнтами, котрі залежать від концентрації та K_i . В зв'язку з тим, що перший максимум не є ізольованим, то для розрахунку площі використовують, зазвичай, три методи апроксимації його форми – симетричний ($A_1^{\text{сим}}$), асиметричний ($A_1^{\text{асим}}$) та за положенням першого мінімуму ($A_1^{\text{мін}}$) КРРА [8]. Для виділення та аналізу першого максимуму та передпіку на кри-

вих СФ (висоти та положення) їх описували за допомогою функцій псевдо-Войт (PSEUDO-VOIGT):

$$F(\Delta S) = \begin{cases} h \cdot e^{-b(\Delta S)^2} & : (\Delta S)^2 < \frac{\ln 2}{b} \\ \frac{0,5h}{1 - \ln 2 + b(\Delta S)^2} & : (\Delta S)^2 > \frac{\ln 2}{b} \end{cases} \quad (3)$$

де $\Delta S = S - S_m$, S_m – положення максимуму піка, h – його інтенсивність, $b = 2,772 / l$ (l – ширина максимуму на половині висоти).

Результати та їх обговорення. Отримані із експериментальних даних криві структурного фактору $a(S)$ розплавів Al-Mn наведені на рис.1а разом з відповідними кривими для рідкого Mn (1533 K) [4] та Al (973 K) [5].

Як видно з рис. 1а, найбільш суттєві зміни кривих структурного фактору відбуваються в концентраційній області багатій на алюміній, при зростанні вмісту Mn до ~20,0 ат. %. З іншого боку, додавання алюмінію до мanganу в кількості ~30 ат. % практично не впливає на загальну форму кривих за виключенням області малих значень вектору дифракції ($9 - 25 \text{ nm}^{-1}$), де зафіксовано появу невеликого напливу (передпіку) (рис.1б). У таблиці 1 наведені кількісні характеристики локального впорядкування атомів розплаву: S_1 – положення першого піку кривих СФ, R_1 – середнє значення найближчої міжатомної відстані, що відповідає положенню першого максимуму кривих $g(r)$ та значення площі першого максимуму КРРА для трьох методів її розрахунку. Зважаючи на значні розбіжності в отриманих значеннях A_1 , в таблиці 1 також приведені середні значення $A_1^{\text{сеп}}$, котрі в певній мірі нівелюють неоднозначності, притаманні кожному із трьох методів. Отримані результати вказують на значні зміни структури ближнього порядку при додаванні мanganу до алюмінію, котрі особливо помітні на кривій СФ розплаву $\text{Al}_{85,7}\text{Mn}_{14,3}$ – зсув всіх піків в область більших значень вектора S та поява передпіку у формі напливу на лівій гілці першого піку в області $9 - 25 \text{ nm}^{-1}$, який є характерною ознакою кривих СФ усіх досліджених розплавів.

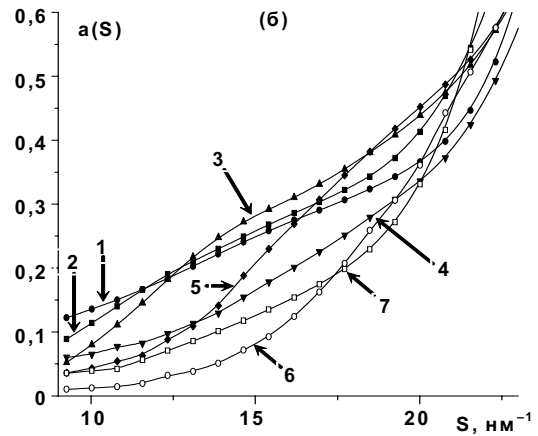
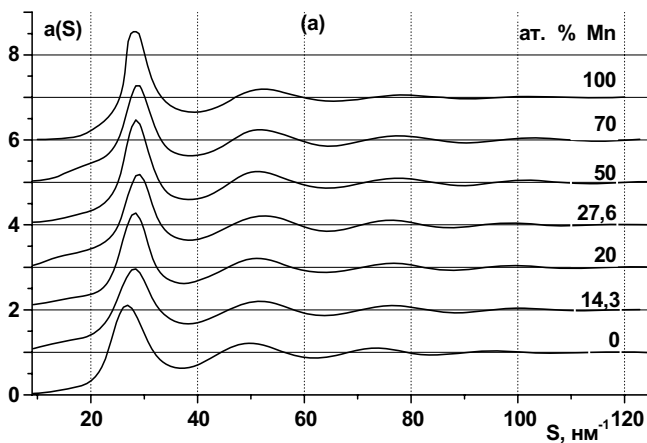


Рис.1. Криві структурного фактору для розплавів Al-Mn при температурі на 50 K вище лінії ліквідус (а), криві СФ в області малих значень вектору дифракції S (б): 1 – 14,3; 2 – 20; 3 – 26,7; 4 – 50; 5 – 70 ат. % Mn; 6 – Mn; 7 – Al.

Таблиця 1. Структурні параметри ближнього порядку розплавів Al-Mn

Mn, ат. %	T, K	S_1, nm^{-1}	R_1, nm	S_p, nm^{-1}	R_p, nm	$A_1^{\text{сим}}$	$A_1^{\text{мін}}$	$A_1^{\text{асим}}$	$A_1^{\text{сеп}}$
0	973	27,0	0,279	-	-	8,0	11,6	8,6	9,4
14,3	1273	28,2	0,270	15,5	0,50	7,0	10,5	7,9	8,5
20	1353	28,3	0,269	15,8	0,49	8,5	11	9,1	9,5
26,7	1253	29,0	0,268	17,5	0,44	7,2	9,9	7,6	8,2
50	1423	28,6	0,264	19,0	0,41	7,3	10,5	8,0	8,6
70	1583	28,9	0,264	19,6	0,39	7,6	10,9	8,9	9,1
100	1533	28,4	0,265	-	-	9,3	12,7	12,0	11,3

Існування передпіку було раніше зафіксоване при нейтронграфічному дослідженні розплавів $Al_{80}Mn_{20}$ та $Al_{60}Mn_{40}$ в роботах [11; 12], а також при рентгенографічному дослідженні розплавів Al-Ni, Al-Co та Al-Cu [5; 6; 7]. Для коректного виділення передпіку із кривої СФ, його форма та форма першого піку СФ в інтервалі 9–35 nm^{-1} описувалися за допомогою функцій Гауса, Лоренца та псевдо-Войт. Найкращий результат забезпечується при використанні функцій псевдо-Войт. Отримані значення положення передпіку (S_p) наведені у табл. 1. Слід відмітити, що із збільшенням вмісту мангану положення передпіку зсувається в напрямку більших значень вектору дифракції, в той час як його інтенсивність слабо залежить від концентрації, досягаючи максимального значення в розплаві з вмістом 26,7 ат. % Mn.

Залежність R_1 від вмісту Mn у розплавах характеризується значними від'ємними відхиленнями від адитивності, що вказує на існування сильної взаємодії між різносортними атомами у розплавах та узгоджується з результатами дослідження термодинамічних властивостей [2]. При цьому, найбільш помітне скорочення між атомної відстані спостерігається в концентраційній області 0–14,3 ат. % Mn, що вказує на суттєву роль невеликих добавок мангану у формуванні локальної структури атомів в розплавах Al-Mn.

Концентраційна область утворення квазікристалічних фаз в системі Al-Mn знаходиться в межах 13,5 до 22,6 ат. % Mn [13]. Оскільки утворення квазікристалічних та рівноважних кристалічних фаз при надшвидкому охолодженні розплаву є конкуруючими процесами, то суттєва зміна локального впорядкування атомів в розплавах при відносно невеликій зміні концентрації, може бути тим фактором, котрий сприяє утворенню саме квазікристалічних фаз.

Для оцінки відстані кореляції (R_p) між атомами у розплавах, яка обумовлює появу передпіку на експериментальних кривих СФ, використовувалося емпіричне рівняння Еренфеста, згідно якого $R_p \cdot S_p = 7,73$, де S_p – положення передпіку. Розраховані значення R_p (таблиця 1) дещо зменшуються із збільшенням вмісту мангану. Оскільки інтенсивність передпіку невелика, то отримані значення кореляційної відстані проявляються у вигляді невеликої асиметрії другого піку ФПРА. На жаль, виходячи із загальних кривих СФ та ФПРА неможливо встановити, кореляція між якими атомами забезпечує існування передпіку на кривих СФ. Тому більш детальне дослідження структури розплавів потребує

моделювання та аналізу отриманих моделей в рамках формалізму Вороного-Делоне.

Висновки. Проведено рентгенодифракційне дослідження бінарних розплавів Al-Mn в широкій концентраційній області. Встановлено наявність передпіку на кривих СФ в інтервалі значень вектора дифракції 9–25 nm^{-1} . Найбільш суттєва зміна локальної структури атомів у розплавах відбувається при переході від рідкого алюмінію до розплаву з вмістом 14,3 ат. % Mn. При переході від рідкого мангану до розплаву $Al_{30}Mn_{70}$ зміни локального впорядкування атомів у розплавах є менш суттєвими. В концентраційній області з великим вмістом алюмінію спостерігається помітне зменшення R_1 при додаванні мангану, що вказує на пріоритетну роль взаємодії між різносортними атомами у формуванні структури та властивостей розплавів. Навпаки, добавка алюмінію до мангану приводить до менш помітних змін структури розплавів. Значне скорочення міжатомних відстаней корелює з характером концентраційної залежності термодинамічних властивостей розплавів, які вказують на значні від'ємні відхилення від ідеальності [2].

1. Авдюхина В.М., Батсурь Д., Зубенко В.В. и др. Рентгенография. Спецпрактикум / Под общ. ред. А. А. Кацнельсона. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1986. – 240 с. 2. Баталин Г.И., Белобородова Е.А., Казимиров В.П. Термодинамика и строение жидких сплавов на основе алюминия. – М.: Металлургия, 1983. 3. Великов Ю.Х. Что такое квазикристаллы // Соросовский образовательный журнал. – 1997. – №1 – С.87-91. 4. Гельчинский Б.Р., Анчарова Л.П., Анчаров А.И. и Шатманов Т.Ш. Некоторые экспериментальные и численные методы исследования структуры ближнего порядка. – Фрунзе.: Илим, 1987. – 221 с. 5. Казимиров В.П., Роик А.С., Самсонников А.В. Сокольский В.Э. Рентгенодифракционное исследование структуры расплавов Al-Ni. // Металлы – 2006. – № 3 – С.24-31. 6. Роик А.С., Казимиров В.П., Самсонников А.В., Сокольский В.Э. Рентгенодифракционное исследование структуры расплавов системы Al-Co. // Ж.С.Х. – 2006. – Т.47, №4. – С.157-162. 7. Роик О.С., Галушко С.М., Казимиров В.П., Самсонников О.В., Сокольский В.Э. Рентгенодифракційне дослідження структури розплавів Al-Cu. // УХЖ. – 2008. – Т. 74, №1. – С.32-36. 8. Физика простых жидкостей. / Под редакцией Г. Темперли, Дж Роулинсона, Дж Рашбрука. М.: Мир, 1973. – 400 с. 9. Структурные особенности расплавов оксидных систем / А.П. Шпак, В.Э. Сокольский, В.П. Казимиров, С.Ю. Смык. – К.: Академперіодика, 2003. 10. Bol W. The use of balanced filters in X-ray diffraction // J. Sci. Instr. – 1967. – 44, № 9. – P. 736 – 739. 11. Maret M, Lancon F, Billard L. Local symmetries in liquid $Al_{60}Mn_{40}$ and $Al_{71}Pd_{19}Mn_{10}$ alloys. // J. Phys.: Condens. Matter. – 1994. – V. 6, №30. – P. 5791-5804. 12. Phuong L., Manh D., Pasturel A. Microscopic approach to the structure of liquid $Al_{80}Mn_{20}$ and $Al_{80}Ni_{20}$ alloys. // Phys. Rev. Lett. – 1993. – V.71, №3. – P. 372 – 375. 13. Zaitsev A.I., Zaitseva N.E., Shimko R.Yu., Arutyunyan N.A., Dunaev S.F., Kraposhin V.S., Ha Thanh Lam. Thermodynamic properties of Al-Mn, Al-Cu and their relations to liquid and quasicrystal structure. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2008. – V. 20, №11. – P. 114121 (4 pp).

Надійшла до редколегії 12.02.08

УДК 544.354.5

Д. Третьяков, мол. наук. співроб., С. Чернухін, ст. наук. співроб.,
Д. Сидоров, інж., В. Присяжний, чл.-кор. НАН України

ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПОВЕДІНКА ЕЛЕКТРОЛІТІВ НА ОСНОВІ СОЛЬВАТІВ 3 ДИМЕТИЛСУЛЬФОНОМ

Досліджено електрохімічну поведінку електролітів з використанням моносольватів в якості іоногенного компонента. Розроблено методику отримання та очищення моносольватів перхлорату та фтороборату літію з диметилсульфоно. Показано роботу макетів літій-іонних акумуляторів з використанням розроблених електролітів.

Electrochemical properties of electrolytes with solvates as ionogenic component are investigated. The method of lithium salts solvates with dimethylsulfone receipt and cleaning is developed. Work of lithium-ion accumulators models is shown with the use of the developed electrolytes.

Електроліти є невід'ємною частиною кожного електрохімічного пристрою, та їх основна функція не залежить від типу електрохімічної системи. В літій-іонних акумуляторах (ЛІА) в якості анодів використовуються дуже сильні відновники, такі як металічний літій, літій-ованний графіт або металічні сплави з літієм. В якості

катодів ЛІА виступають сильні окисники, в основному оксиди перехідних металів. Таке дуже хімічно та електрохімічно активне середовище визначає перш за все сполуки, що можуть бути використані в складі електролітів ЛІА. В ряді робіт [3] присвячених електрохімічній поведінці катодних та анодних матеріалів ЛІА показано